

УДК 541.126.13:546.214

## ОКСИД-МАРГАНЦЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Л.И. Бельских, Л.Е. Горленко, Г.И. Емельянова, С.А. Соловьева, Г.А. Донских, В.В. Лунин

*(кафедра физической химии)*

В работе синтезированы и изучены оксид-марганцевые катализаторы на основе пенометаллических и блочно-керамических материалов, полученных методом "холодного вспенивания". Активность катализаторов изучена в реакции разложения озона. Проведено сравнение активности разработанных катализаторов с монолитными марганец-титановыми, полученными методом гидродинамического прессования. Найдено, что активность монолитных катализаторов несколько ниже нанесенных пенометаллических, но выше пенокерамических. Основным преимуществом изученных пеносистем является повышенная пористость носителей, приготовленных новым методом. Варьирование количества активной фазы и состава позволяет получать катализаторы, работающие в условиях повышенного влагосодержания, высоких температур и газодинамических нагрузок.

Проблема охраны окружающей среды от вредных выбросов промышленных предприятий, энергетических объектов и транспорта все более остро ставит задачу создания новых катализаторов и разработки новых технологий. Получение керамических носителей сотовой структуры методом экструзии отличается трудоемкостью и высокой стоимостью [1]. Кроме того, из-за низкой пористости требуется нанесение на поверхность образца до 5%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  для закрепления активной фазы. Недостаточная адгезия нанесенного катализатора часто ограничивает число способов нанесения активной фазы. Более совершенным является метод "холодного вспенивания" [2], позволяющий получать носители (либо катализаторы) с высокой пористостью стенок сквозных поровых каналов. Благодаря этому можно наносить активную фазу непосредственно на носитель без дополнительного промежуточного слоя оксида алюминия. При этом сохраняется присущая керамическим структурам повышенная прочность (термическая и механическая). Такие катализаторы имеют низкое гидравлическое сопротивление.

В настоящей работе синтезированы и изучены оксид-марганцевые катализаторы на основе пенометаллических [3] и блочно-керамических материалов, полученных методом "холодного вспенивания" в реакции разложения озона.

### Экспериментальная часть

В качестве носителей использованы пенокорунд, пенокордиерит и пенометаллы меди и никеля. Пенокор-

рунд получали из глинозема марки "ГК" состава, %:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (93.68),  $\text{SiO}_2$  (4),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.12),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.29),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.19). Пенокордиерит синтезировали из смеси глины "ЛТ-1" и магнезита (80 и 20% соответственно) при температуре 1623 К, выдерживая в течение 5 ч. Как пенокорунд, так и пенокордиерит были получены методом "холодного вспенивания". Этот способ заключается в следующем: из тонкомолотого наполнителя с дисперсностью, обеспечивающей удельную поверхность  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ , была изготовлена пеномасса (влажность 42%), куда в качестве стабилизатора пены добавляли желатин, дубитель желатина – формалин, вспениватель, кислоту для поддержания pH 5 – 6. После вспенивания пеномассу заливали в металлическую форму, сушили и обжигали при температуре спекания наполнителя. Образцы имели равномерную пористость 85 – 88%, кажущуюся плотность  $0.5 - 0.6 \text{ г}/\text{см}^3$ , предел механической прочности при сжатии до 4 МПа, преобладающий размер пор 66–70 мкм, теплопроводность  $0.4 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ , коэффициент термического расширения  $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , коэффициент проницаемости не ниже  $10^{-8} \text{ м}^2$  и диаметр прямых сквозных каналов 1.8 – 3.7 мм.

Пенометаллические носители с макропористостью до 96 – 97% были изготовлены из никеля и меди. Коэффициент проницаемости их не ниже  $10^{-7} \text{ м}^2$ , предел прочности на сжатие 4 – 5 МПа.

Для приготовления катализаторов носители заливали раствором нитрата марганца определенной концентрации, отфильтровывали, промывали дистиллированной

Таблица 1

## Активность оксид-марганцевых катализаторов на керамических и металлических носителях в реакции разложения озона

Номер образца	Катализатор	Время, ч	Расход $O_3$ , л/мин·см <sup>2</sup>	T, К	$[O_3] \cdot 10^{-3}$ , мг/м <sup>3</sup>	Эффективность	$a \cdot 10^4$ , ммоль $O_3$ /г·с
1	25.6% $MnO_2$	1	1.0 – 2.0	323	2.0	0.99	17.4
		3		373	1.8	0.99	17.9
		5		423	3.0	0.99	25.9
		2	35.0% $MnO_2$ на пенокордиерите	1	1.0 – 2.0	323	1.4
2	353			1.9		0.72	3.7
3	363			1.9		0.73	3.8
4	403			1.9		0.82	4.3
5	413			1.9		0.86	4.5
3	7.2% $MnO_2$ / Ni	1	1.5	298	2.5	0.99	62.1
		2	1.4	308	3.0	0.98	87.2
		4	2.0	313	3.0	0.97	99.4
		9	2.0	353	3.0	0.99	99.4

водой, сушили и прокачивали до образования диоксида марганца. Для повышения содержания диоксида марганца использовали многократную пропитку.

Для сравнения по методике, разработанной ранее [4 – 6], были приготовлены оксид-марганцевые катализаторы на пористом монолитном носителе из титана.

Активность катализаторов исследовали в реакции разложения озона на полупромышленном стенде НПП “Наука” и в цехе озонирования питьевой воды на Восточной водопроводной станции (Москва). Интервал температур составил 298 – 473 К, концентрация озона в озono-воздушной смеси – 5 и  $(0.1 – 3.5) \cdot 10^3$  мг/м<sup>3</sup>. Концентрацию озона определяли на спектрофотометре “СФ-4А” и анализаторе озона “РС-1008” фирмы “Дасиб”. За меру каталитической активности принимали число миллимолей озона, разлагающихся на единицу массы катализатора в единицу времени.

## Обсуждение результатов

Результаты кинетического исследования активности изученных пенокерамических и ячеистых катализаторов в реакции разложения озона приведены в табл. 1.

Как видно, активность пенокорундового катализатора значительно превышает активность оксида марганца на пенокордиерите: в расчете на единицу массы нанесенного диоксида марганца активности различаются на порядок. При концентрации озона в озono-воздушной смеси 1.4 – 3.0 г/м<sup>3</sup> и скорости потока 1 – 2 л/мин·см<sup>2</sup> в интервале температур 323 – 423 К на первом катализаторе озон разлагается практически полностью, в то время

как на пенокордиерите степень превращения не превышает 0.8.

Более высокую активность показали нанесенные катализаторы на основе ячеистых металлов из меди и никеля (табл. 1, образец 3). Эти катализаторы полностью разлагают озон уже при комнатной температуре. Активность их приблизительно в 4 – 5 раз превышает активность керамических катализаторов. Катализатор на основе ячеистых металлов в сравнимых условиях разлагает озон с эффективностью 0.97 – 0.99 уже при комнатных температурах, а при 353 К озон разлагается до уровня 1 – 2 ПДК. Уровни ниже ПДК достигаются при температурах выше 363 К.

Поскольку разрабатываемые катализаторы ориентированы на разложение остаточного озона после обработки питьевой воды, было проведено исследование влияния на эти катализаторы хлора и капельной влаги. Как показал эксперимент, в присутствии следов хлора наблюдалась эрозия никелевого блока, тогда как медный остался без изменений. При длительном воздействии влаги ухудшаются механические свойства керамических катализаторов.

В отличие от керамических катализаторов, для которых не было обнаружено заметного влияния температуры на скорость процесса (энергия активации  $10 \pm 2$  кДж/моль), активность ячеистых металлических катализаторов существенно зависит от температуры (энергия активации  $24 \pm 2$  кДж/моль). Влияние влаги полностью исключается при температурах выше 373 К. Состав марганец-титановых катализаторов представлен в табл. 2.

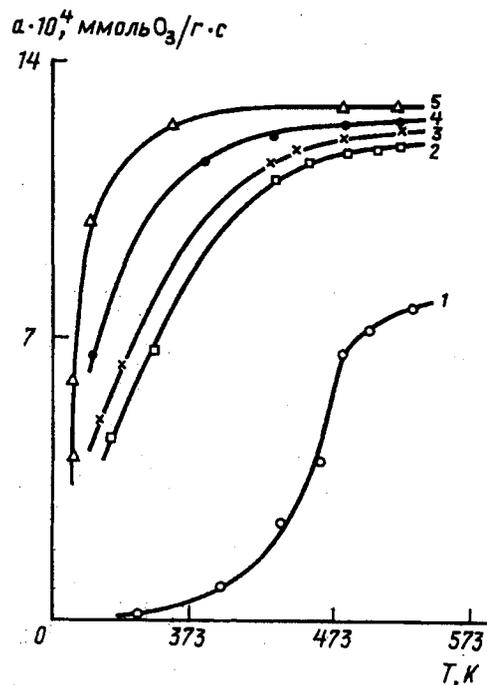
## Активность монокристаллических пористых оксид-марганцевых на титане катализаторов в реакции разложения озона

Катализатор	Время, ч	Удельный расход, л/мин · см <sup>2</sup>	T, К	Влажесодержание, г H <sub>2</sub> O/кг	[O <sub>3</sub> ] · 10 <sup>-3</sup> , мг/м <sup>3</sup>	a · 10 <sup>4</sup> , ммоль O <sub>3</sub> /г · с
Ti	3	2.5	473	—	0.005	6.8
	13	2.5	473	13.5	0.005	11.3
7.6% MnO <sub>2</sub> /Ti	46	5.0	473	13.8	0.005	12.0
	11	2.5	473	3.0	0.005	
9% MnO <sub>2</sub> /Ti	12	5.0	473	18.8	0.005	12.2
		1.0	473			
12% MnO <sub>2</sub> /Ti	6	1.0	473	3.1	0.005	12.2
	37	2.5	473	21.1	0.005	12.2
	6	5.0	473	18.8	0.005	12.2
15% MnO <sub>2</sub> /Ti	1	0.3	338	—	—	5.0
	3	0.5	358	—	3.5	9.8
	5	1.0	368	—	3.5	19.6
	8	1.1	408	—	3.5	21.5
	9	1.3	413	—	3.5	25.4

Все испытанные марганец-титановые катализаторы значительно более активны, чем исходный титан. Причем с увеличением содержания диоксида марганца (до 12%) активность катализаторов в реакции разложения озона возрастает, хотя это увеличение не столь значительно. На рисунке приведены кинетические кривые разложения озона на этих катализаторах. Кривая 1 (немодифицированный титановый катализатор) имеет ярко выраженный S-образный характер. Заметное разложение на титане начинает проявляться лишь при температурах выше 373 К. Нанесение диоксида марганца приводит к исчезновению периода индукции и к резкому возрастанию активности. Стационарный режим работы катализаторов наблюдается в зависимости от содержания диоксида марганца на поверхности при температурах 373 – 453 К.

Рентгенофазовый анализ оксид-марганцевых катализаторов показал, что диоксид марганца на образце с повышенной активностью (кривая 5) соответствует  $\gamma$ -модификации, тогда как MnO<sub>2</sub> на образце, обработанном при 633 К, относится к менее активной в данной реакции  $\beta$ -модификации (кривая 4).

Все изученные катализаторы отличаются стабильностью в работе: активность остается постоянной в течение 50 ч. Монокристаллический пористый катализатор 15%



Зависимость активности катализаторов MnO<sub>2</sub>/Ti от температуры в реакции разложения озона: 1 — Ti, 2 — 7.6% MnO<sub>2</sub>/Ti, 3 — 9% MnO<sub>2</sub>/Ti, 4 — 12% MnO<sub>2</sub>/Ti ( $\beta$ -модификация), 5 — 12% MnO<sub>2</sub>/Ti ( $\gamma$ -модификация)

$MnO_2/Ti$  (табл. 2) выдержал испытания в условиях Восточной водопроводной станции (Москва). При удельном расходе  $1 \text{ л/мин} \cdot \text{см}^2$ , концентрации озона  $1.0 - 3.5 \text{ г/м}^3$ , температуре  $373 \text{ К}$  и выше эффективность составила  $0.99$ . Увеличение температуры процесса до  $408 - 413 \text{ К}$  позволяет разлагать озон в озono-воздушной смеси, отходящей из контактного бассейна, до уровней ниже ПДК. Высота слоя данного катализатора составляла  $2.5 \text{ мм}$ . Аналогичные результаты получены на промышленном катализаторе – гопкалите при высоте слоя  $400 \text{ мм}$ .

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что активность монолитных марганец-титановых катализаторов несколько ниже, чем нанесенных пенометаллических, но выше чем пенокерамических. Основным преимуществом изученных пеносистем является повышение пористости носителей с  $55 - 60$  до  $90 - 95\%$ , что достигается благодаря использованию нового метода приготовления носителя. Варьируя количество диоксида марганца и пористость носителя, можно получать катализаторы, работающие в условиях повышенного влагосодержания, высоких

температур и газодинамических нагрузок, обеспечивающих разложение озона до уровня ПДК. Используемая в производстве катализаторов технология позволяет изготавливать каталитический блок любой заданной конфигурации, небольших размеров и с меньшей металлоемкостью, чем существующие в настоящее время аппараты для насыпных систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов А.А., Наливка Г.Д., Охоткин А.Г. / Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск, 1992. С. 42.
2. Соловьева С.А., Донских Г.А. Проницаемая пенокерамика. Тр. института НИИстройкерамика. Вып.62. М., 1988. С.76.
3. Малинин Г.А., Харченко В.В. / Новые порошковые материалы и технологии. Барнаул, 1993. С. 23.
4. Бельских Л.И., Горленко Л.Е., Емельянова Г.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1992. 33. С. 29.
5. Бельских Л.И., Горленко Л.Е., Емельянова Г.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1992. 33. С. 127.
6. Бельских Л.И., Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Лукин В.В. // ЖФХ. 1995. 69. С. 807.

Поступила в редакцию 09. 07. 96